

PAT-NO: JP358185741A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58185741 A

TITLE: ALLOY WITH CORROSION RESISTANT AT HIGH TEMPERATURE

PUBN-DATE: October 29, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATO, SATOSHI

YAMAOKA, HIDENORI

INT-CL (IPC): C22C019/05, C22C038/58

US-CL-CURRENT: 420/443, 420/447 , 420/448 , 420/451

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the corrosion resistance and strength of the resulting alloy at high temp. and to reduce the cost by substituting Mn for part of Ni in an Ni alloy, adding Nb, Ta and Ti, and reducing the Al content.

CONSTITUTION: This alloy with corrosion resistance at high temp. has a composition consisting of, by weight,  $\leq 0.15\%$  C,  $\leq 1.0\%$  Si,  $5.0\sim 15.0\%$  Mn,  $35.0\sim 65.0\%$  Ni,  $15.0\sim 35.0\%$  Cr,  $1.5\sim 4.0\%$  Ti,  $\leq 1.5\%$  Al,  $0.5\sim 6.0\%$  Nb and/or  $0.5\sim 6.0\%$  Ta, and the balance essentially Fe or further contg. one or more among  $0.0005\sim 0.020\%$  Ca,  $0.0005\sim 0.020\%$  Mg,  $0.005\sim 0.050\%$  rare earth element,  $0.0005\sim 0.010\%$  B and  $0.005\sim 0.100\%$  Y, one or more among  $0.3\sim 4.0\%$  Mo,  $0.1\sim 3.0\%$  V and  $0.3\sim 4.0\%$  W, or  $0.005\sim 0.50\%$  Zr and/or  $0.005\sim 0.50\%$  Hf.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—185741

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 19/05  
38/58

識別記号  
C B R

庁内整理番号  
7821—4K  
7147—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月29日

発明の数 6  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 高温耐食性合金

⑮ 特 願 昭57—69364

⑯ 出 願 昭57(1982)4月23日

⑰ 発 明 者 加藤敏  
東海市荒尾町仏田11—25

⑱ 発 明 者 山岡秀則

名古屋市緑区鳴海町字上ノ山11  
の9

⑲ 出 願 人 愛知製鋼株式会社

東海市荒尾町ワノ割1番地

明 細 書

1. 発明の名称 高温耐食性合金

2. 特許請求の範囲

1. 重量比にしてC 0.15%以下、Si 1.0%以下、Mn 5.0~15.0%、Ni 35.0~65.0%、Cr 15.0~35.0%、Ti 1.5~4.0%、Al 1.5%以下と、Nb 0.5~6.0%、Ta 0.5~6.0%のうち1種ないし2種を含有して残部Feならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

2. 重量比にしてC 0.15%以下、Si 1.0%以下、Mn 5.0~15.0%、Ni 35.0~65.0%、Cr 15.0~35.0%、Ti 1.5~4.0%、Al 1.5%以下と、Nb 0.5~6.0%、Ta 0.5~6.0%のうち1種ないし2種を含有して、さらにCa 0.0005~0.020%、Mg 0.0005~0.020%、希土類元素0.005~0.050%、B 0.0005~0.010%、Y 0.005~0.100%のうち1種ないし2種以上を含有し残部Feならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

3. 重量比にしてC 0.15%以下、Si 1.0%以下、Mn 5.0~15.0%、Ni 35.0~65.0%、Cr 15.0~35.0%、Ti 1.5~4.0%、Al 1.5%以下と、Nb 0.5~6.0%、Ta 0.5~6.0%のうち1種ないし2種を含有して、さらにMn 0.8~4.0%、V 0.1~3.0%、W 0.8~4.0%のうち1種ないし2種以上を含有し残部Feならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

4. 重量比にしてC 0.15%以下、Si 1.0%以下、Mn 5.0~15.0%、Ni 35.0~65.0%、Cr 15.0~35.0%、Ti 1.5~4.0%、Al 1.5%以下と、Nb 0.5~6.0%、Ta 0.5~6.0%のうち1種ないし2種を含有して、さらにZr 0.005~0.50%、Hf 0.005~0.50%のうち1種ないし2種を含有し残部Feならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

5. 重量比にしてC 0.15%以下、Si 1.0%以下、Mn 5.0~15.0%、Ni 35.0~65.0%、Cr 15.0~35.0%、Ti 1.5~4.0%、Al 1.5%以下と、Nb 0.5~6.0%、Ta 0.5~6.0%のうち1種ないし2種を含有して、さらにCa 0.0005~0.020%、Mg

0.0005~0.020多、希土類元素 0.005~0.050多、B

0.0005~0.010多、Y 0.005~0.100多のうち1種ないし2種以上と、Mo 0.8~4.0多、V 0.1~8.0多、W 0.8~4.0多のうち1種ないし2種以上を含有し残部 Fe ならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

6. 重量比にしてC 0.15多以下、Si 1.0多以下、Mn 5.0~15.0多、Ni 85.0~65.0多、Cr 15.0~85.0多、Ti 1.5~4.0多、Al 1.5多以下と、Nb 0.5~6.0多のうち1種ないし2種を含有して、さらにCa 0.0005~0.020多、Mg 0.0005~0.020多、希土類元素 0.005~0.050多、B 0.0005~0.010多、Y 0.005~0.100多のうち1種ないし2種以上と、Zr 0.005~0.50多、Hf 0.005~0.50多のうち1種ないし2種を含有し残部 Fe ならびに不純物元素からなることを特徴とする高温耐食性合金。

### 8. 発明の詳細な説明

本発明はガソリン機関、ディーゼル機関用排気弁などの耐熱材料に用いられる、高温耐食性、高温強度に優れ、かつ従来の Ni 基合金に比べ安価

な条件下では前記の 21-4N 鋼では高温耐食性や高温強度が不足し、使用に耐え難い状況も出現し、21-4N 鋼より数段優れた高温耐食性および高温強度を有する合金の開発が要望されている。このような情勢に対して、近時排気弁に Ni 基合金を使用したり、ステライト合金の盛金弁を使用する傾向にある。しかしながら Ni 基合金は材料が高価なため弁コストが高くなり、その上高負荷機関では S を含む高温燃焼ガスに対する耐食性が不十分である。

また、ステライト合金の盛金弁は盛金作業が煩雑であり、多くの人手を要するため弁コストが高くなり、しかも高負荷機関では排気弁としての諸性能も不十分である。

本発明はかかる従来鋼の欠点を解消するもので発明者が種々研究を重ねた結果、Ni 基合金の Ni の一部を Mn で置換し、5.0~15.0多の Mn を含有させたことにより S 化合物を含む燃焼生成物による耐食性を改善し、さらに高温での強度を向上させる強化元素として 0.5~6.0多の Nb、Ta と 1.5

な高温用合金に関するものである。ガソリン機関、ディーゼル機関用の排気ガスにさらされ、しかも 800℃以上の高温下で高速運動するなど苛酷な条件で使用される。高温の燃焼ガス中には  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  および残留  $\text{O}_2$  等が存在し、これらによって酸化作用を受け、特にアンチノック剤としてガソリン中に添加されている四エチル鉛又は四メチル鉛が燃焼して生成した酸化鉛、さらには燃料中に不純物として含まれる S、Cl、Br、P 等との反応生成物 ( $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbBrCl}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  等) によって弁フェース部が激しく侵食される。

また、弁ばねの張力および弁自身の慣性力により着座時に弁首部に大きな引張応力および曲げ応力が作用する。

現在、欧米および日本においてガソリン、ディーゼル機関用の排気弁用材料として最も多用されているものに 21-4N 鋼 (Fe-21Cr-9Mn-4Ni-0.5C-0.4N) がある。

しかし、最近の高性能機関においてはさらに高出力あるいは高速化しつつあり、このような苛酷

な条件下では前記の 21-4N 鋼では高温耐食性や高温強度が不足し、使用に耐え難い状況も出現し、21-4N 鋼より数段優れた高温耐食性および高温強度を有する合金の開発が要望されている。このような情勢に対して、近時排気弁に Ni 基合金を使用したり、ステライト合金の盛金弁を使用する傾向にある。しかしながら Ni 基合金は材料が高価なため弁コストが高くなり、その上高負荷機関では S を含む高温燃焼ガスに対する耐食性が不十分である。

また、ステライト合金の盛金弁は盛金作業が煩雑であり、多くの人手を要するため弁コストが高くなり、しかも高負荷機関では排気弁としての諸性能も不十分である。

本発明はかかる従来鋼の欠点を解消するもので発明者が種々研究を重ねた結果、Ni 基合金の Ni の一部を Mn で置換し、5.0~15.0多の Mn を含有させたことにより S 化合物を含む燃焼生成物による耐食性を改善し、さらに高温での強度を向上させる強化元素として 0.5~6.0多の Nb、Ta と 1.5

な高温用合金に関するものである。ガソリン機関、ディーゼル機関用の排気ガスにさらされ、しかも 800℃以上の高温下で高速運動するなど苛酷な条件で使用される。高温の燃焼ガス中には  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  および残留  $\text{O}_2$  等が存在し、これらによって酸化作用を受け、特にアンチノック剤としてガソリン中に添加されている四エチル鉛又は四メチル鉛が燃焼して生成した酸化鉛、さらには燃料中に不純物として含まれる S、Cl、Br、P 等との反応生成物 ( $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{PbBrCl}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  等) によって弁フェース部が激しく侵食される。

また、弁ばねの張力および弁自身の慣性力により着座時に弁首部に大きな引張応力および曲げ応力が作用する。

ち1種ないし2種を含有したもので、第2発明合金は第1発明合金にCa 0.0005~0.020多、Mg 0.0005~0.020多、希土類元素<sup>10</sup> 0.005~0.050多、B 0.0005~0.030多、Y 0.005~0.030多のうち1種ないし2種以上を含有し第1発明合金の高温強度、熱間加工性を一層向上させたもので、第3発明合金は第1発明合金にMo 0.3~4.0多、V 0.1~3.0多、W 0.3~4.0多のうち1種ないし2種以上を含有し、第1発明合金の高温耐食性をあまり劣化させることなく高温強度を向上させたもので、第4発明合金は第1発明合金にZr 0.005~0.50多、Hf 0.005~0.50多のうち1種ないし2種を含有し、第1発明合金の高温耐食性をあまり劣化させることなく高温強度を向上させたもので、第5発明合金は第2発明合金にMo 0.3~4.0多、V 0.1~3.0多、W 0.3~4.0多のうち1種ないし2種以上を含有し第2発明合金の高温強度をさらに向上させたもので第6発明合金は第2発明合金にZr 0.005~0.50多、Hf 0.005~0.50多のうち1種ないし2種を含有し第2発明合金の高温強度をさらに向上させたもの

め上限を15.0多とした。

Niは安定なオーステナイト組織を得、シグマ相等の機械的性質を劣化させる有害な析出物の生成を防止するために必要であり、複合酸化鉛耐食性の向上、Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)やNi<sub>3</sub>Nbによる析出硬化等を果すために不可欠であり、したがって、Niの下限を85.0多とした。また、65.0多を超えて含有させても効果の向上が小さく高価となるので上限を65.0多とした。Crは複合酸化鉛耐食性向上に不可欠であり、15.0多未満では不十分であるので下限を15.0多とした。また85.0多を超えて含有させても効果の向上が小さく、シグマ相等の機械的性質を劣化させる有害な析出物がでやすくなるので上限を85.0多とした。

Nb、TaはTi、Al等と同様に高温強度を向上させる元素である。

第2図に示した複合酸化鉛耐食性におよぼすNb、Ta、Ti、Alの影響から知られるようにAlが著しく耐食性を劣化させるのに対して、Nb、Ta、Tiは劣化作用が小さいので、高温耐食性の

である。

以下に本発明合金の成分限定理由について説明する。

Cは一部地質に固溶してそれを強化するとともに炭化物を形成し基地を強化する。炭化物による基地強化は効果的ではあるが0.15多を超えると結晶粒界に炭化物が析出し、熱間加工性を著しく害するので上限を0.15多とした。Siは地質に固溶してそれを強化し、また高温酸化性を改善するが、1.00多を超えると高温酸化鉛耐食性を害するので上限を1.00多とした。

Mnは高Ni合金のS化合物およびその他の不純物を含む燃焼生成物による耐食性を著しく改善する。第1図は複合酸化鉛(燃焼生成物相当組成)耐食性におよぼすMnの影響を示したものでありこれからしてMnが5.0多以上で著しく耐食性を改善することか知られる。このためMnの下限を5.0多とした。

また、Mnが15.0多を超えると低融点のNi-Mn共晶が生成し、熱間加工性が著しく困難となるた

め劣化を最小に保ち、高温強度を強化させるには最適な元素である。またNb、TaはNbC、TaC型炭化物を形成して材質を強化し、過剰のNb、TaはNi<sub>3</sub>Nb、Ni<sub>3</sub>Taを形成し、材質強化に寄与する。上記の性能を発揮させるにはNb、Taを0.5多以上含有させる必要がある。下限を0.5多とした。また6.0多を超えて含有させると熱間加工が困難となり、かつ高温耐食性も劣化するため上限を6.0多とした。

TiはNi<sub>3</sub>(Al, Ti)を形成して、著しく高温強度を向上する。第2図より明らかなようにTiの高温耐食性劣化作用はAlに比べて小さく高温強度の強化元素として適している。必要な性能を発揮させるには1.5多以上含有させる必要がある。下限を1.5多とした。

また、4.0多を超えて含有させると熱間加工が困難となり、かつ高温耐食性も劣化するためその上限を4.0多とした。

AlはNi<sub>3</sub>(Al, Ti)を形成して、著しく高温強度を向上するが、第2図より明らかなように高

高温耐食性の劣化作用が強く含有量を低く制限する必要がある。Alの含有量が1.5%を超えると高温耐食性の劣化が著しく、実用上支障をきたすため上限を1.5%とした。

以上の各成分元素のほかに、0.5~6.0%のNb、Ta、1.5~4.0%のTi、1.5%以下のAl含有のもとに、0.0005~0.020%のCa、0.0005~0.020%のMg、0.005~0.050%の希土類元素、0.0005~0.010%のB、0.005~0.10%のYを単独あるいは2種以上を複合して添加すれば高温耐食性をあまり劣化させることなく高温強度を一層高めることができ、かつ熱間加工性についても向上する。この場合、各元素とも下限未満では効果が小さく、上限を超えて含有した場合には高温耐食性あるいは熱間加工性を劣化させる。

Mo、V、WについてはMo 0.3~4.0%、V 0.1~8.0%、W 0.3~4.0%を単独あるいは2種以上を複合して含有すれば、高温耐食性をあまり劣化することなく高温強度を一層高めることができる。この場合各元素とも下限未満では効果が小さく、

上限を超えて含有した場合には高温耐食性、熱間加工性を劣化させる。

また、Mo 0.3~4.0%、V 0.1~8.0%、W 0.3~4.0%あるいは2種以上と、上記範囲内のCa、Mg、希土類元素、B、Yの1種ないし2種以上を含有すれば、より優れた高温強度を有する合金とすることができる。

Zr、Hfについては、Zr 0.005~0.50%、Hf 0.005~0.50%を単独あるいは2種を含有すれば、高温耐食性をあまり劣化することなく高温強度ならびに熱間加工性を一層高めることができる。この場合Zr、Hfとも下限未満では効果が小さく、上限を超えて含有した場合には、それに見合った効果を期待できない。

また、Zr 0.005~0.50%、Hf 0.005~0.50%を1種ないし2種と、上記範囲内のCa、Mg、希土類元素、B、Yの1種ないし2種以上を含有すれば高温強度ならびに熱間加工性をより高めることができる。

つきに本発明合金の特徴を従来合金、比較合金

と比べて実施例でもって明らかにする。

第1表は本発明合金、従来合金、比較合金の化学成分を示すものである。

以下 単位

第1表

	化 学 成 分 (重量%)													
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Ta	Al	Ca	REM	B	V	Mo	Zr
A	0.050	0.26	0.36	74.8	16.3	1.05		2.840	76					
B	0.030	0.10	3.27	49.3	26.9	3.87								
C	0.050	0.15	7.36	48.4	26.8			2.05	77					
D	0.070	0.15	3.87	48.3	27.6	2.50		2.560	55					
E	0.050	0.16	7.54	50.9	23.8	1.26	2.37	1.880	66					
F	0.050	0.16	10.26	45.8	25.1	2.86		2.120	68					
G	0.070	0.17	3.28	47.3	28.6	2.65		2.550	61	0.0087	0.016			
H	0.070	0.16	7.89	48.6	27.5	2.55	1.86	2.680	58	0.0041				
J	0.070	0.15	3.28	51.2	22.9	3.27		2.640	67			1.58		
K	0.050	0.17	16.46	26.8	2.69	1.24	2.860	53					1.86	
L	0.060	0.17	6.51	48.7	21.7	1.56		2.520	72					0.082
M	0.080	0.17	7.52	52.7	27.2	2.77		2.580	57	0.0126		1.78		
N	0.070	0.16	8.25	46.3	23.5	2.27		2.780	62		0.082		2.61	
P	0.080	0.18	7.42	48.5	27.2	3.15		2.820	59	0.0115				0.027
Q	0.060	0.18	6.81	46.8	22.5	2.15		2.650	72		0.0026			0.034

第2表

	高温耐食性		室温かたさ (HRC)	高温 引張強さ 900℃ (kg/mm <sup>2</sup> )
	酸化鉛腐食減量 960℃×1h(g/dm <sup>2</sup> )	複合酸化鉛腐食減量 900℃×1h(g/dm <sup>2</sup> )		
A	2.0	88.4	87	88
B	8.5	86.7	80	80
C	28.5	89.0	88	86
D	2.5	18.6	86	88
E	2.8	18.2	85	81
F	2.5	11.8	86	82
G	2.7	14.8	86	84
H	2.6	15.5	86	86
J	2.8	17.1	87	87
K	5.5	18.6	86	85
L	8.2	24.8	86	86
M	2.9	19.4	86	87
N	6.8	19.6	87	88
P	8.6	22.6	87	89
Q	8.8	21.7	87	89

第1表においてA合金は73多Ni-15多Cr-3多Ti-1多Nb-1多Alからなる従来のNi基合金で、B、C合金は比較合金で、D~Q合金は本発明合金で、D~F合金は第1発明合金、G、H合金は第2発明合金、J、K合金は第3発明合金、L合金は第4発明合金、M、N合金は第5発明合金、P、Q合金は第6発明合金である。第2表は第1表のA~Q合金を鍛造後、1050℃×1/2h固溶化加熱後水冷し、ついで750℃×4h時効処理し、960℃の酸化鉛または900℃の溶融複合酸化鉛中で1時間浸漬した場合の腐食減量を示し、高温引張り強さについては、前記処理を施した平行部10φ×50mmの試片を用いて測定した。

## 以下余白

ガソリン機関用排気弁の使用条件に合わせて前記熱処理を施したA~Q合金の機械的性質は、第2表から明らかなように、その硬さがA~Q合金のいずれもHRC 80~88と所望の硬さを得ることができ、900℃という高温での引張強さについては従来合金であるA合金、比較合金であるB、C合金、本発明合金であるD~Q合金はともに強化

元素であるNb、Ti、Alなどを含有することによりA合金は88kg/mm<sup>2</sup>、B、C合金は20~85kg/mm<sup>2</sup>であり、本発明合金であるD~Q合金については81~89kg/mm<sup>2</sup>と従来のNi基合金より高い値を示している。

そして、高温耐食性について、従来合金であるA合金の酸化鉛腐食減量については2.0g/dm<sup>2</sup>・hと優れているが、複合酸化鉛耐食性についてはMnを含有させず2.8多のTiと0.8多のAlを含有させたことにより腐食減量が88.4g/dm<sup>2</sup>・hと大変劣っており、Ni基合金がS化合物およびその他の不純物を含む高温燃焼ガスに対する耐食性が不十分であることがわかる。

また、比較合金であるB合金は従来合金Aと同様に酸化鉛耐食性については良好であるが、Mn含有量が8.2多と本発明合金と比べ低いため複合酸化鉛耐食性についてはその腐食減量が86.7g/dm<sup>2</sup>・hと大きく、不十分であることがわかる。

さらに比較合金であるC合金はNbを含有せず2.4多のTiと1.8多のAlを含有したことから酸

化鉛耐食性および複合酸化鉛耐食性ともに不十分である。これに対して本発明合金であるD~Q合金は必要量のMnを含有させたことにより酸化鉛腐食減量については2.8~6.8g/dm<sup>2</sup>・hと従来合金Aと同等の耐食性を有し、さらに複合酸化鉛耐食性についてはその腐食減量が11.8~24.8g/dm<sup>2</sup>・hと従来合金Aに比べ格段に優れた高温耐食性を示しており、これからしても本発明合金がS化合物およびその他の不純物を含む高温燃焼ガスに対する耐食性が優れていることがわかる。

上述のように、本発明合金は85.0~95.0多のNi、15.0~35.0多のCrを含む合金に、5.0~15.0多のMnと、0.5~6.0多のNb、Ta、1.5~4.0多のTi、1.5多以下のAlを含有させ、かつ必要に応じてCa、Mg、希土類元素B、Yのうち1種ないし2種以上と、Mo、V、Wのうち1種ないし2種以上と、Zr、Hfのうち1種ないし2種を含有させたことにより、Ni基合金と同等またはそれ以上の高温強度を有するとともにNi基合金に比べて優れた高温燃焼ガス耐食性を有しており、

Ni 基合金およびステライト合金の盛金弁に比べ  
格段に安価に製造が可能な高温耐食性合金で産業  
上寄与するところは極めて大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は複合酸化鉛耐食性におよぼす Mn の影  
響を示した線図、第2図は複合酸化鉛耐食性にお  
よぼす Nb、Ta、Ti、Al の影響を示した線図であ  
る。

特許出願人  
愛知製鋼株式会社  
代表者 森田 東三

